



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 29 279 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
G 03 F 7/032
// C08J 3/28, C08K
5:03, 5:37, 5:42, C08F
2/50, B05D 5/06, 7/26,
C23C 22/66

⑳ Aktenzeichen: P 41 29 279.0
㉔ Anmeldetag: 3. 9. 91
㉕ Offenlegungstag: 5. 3. 92

DE 41 29 279 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
03.09.90 JP 232978/90

⑦1 Anmelder:
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,
Kanagawa, JP

⑦4 Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.;
Klitzsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:
Kondo, Syunichi; Aotani, Yoshimasa; Umehara,
Akira, Shizuoka, JP; Yamaoka, Tsuguo, Funabashi,
Chiba, JP

⑤4 Photopolymerisierbare Zusammensetzung

⑤7 Eine photopolymerisierbare Zusammensetzung umfaßt eine photopolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung mit mindestens zwei terminalen Ethylengruppen, einen Photopolymerisationsinitiator und ein organisches Polymerbindemittel, worin der Photopolymerisationsinitiator ein aromatisches Sulfonsäuresalz einer Oniumverbindung ist. Die Zusammensetzung hat eine hohe Empfindlichkeit gegenüber actinischen Strahlen über einen breiten Wellenlängenbereich, der vom ultravioletten bis in den sichtbaren Bereich reicht. Die Zusammensetzung kann deshalb zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte, einer Harz-Hochdruckplatte, eines Abdecklacks oder einer Photomaske zur Herstellung einer bedruckten Platte, eines monochromatischen oder gefärbten Bogens zum Transfer oder zur Farbentwicklung und eines Farbentwicklerbogens verwendet werden.

DE 41 29 279 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, insbesondere eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, die eine hohe Empfindlichkeit besitzt und zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte, einer Harz-Hochdruckplatte, einem Abdecklack (resist) oder einer Photomaske zur Herstellung einer bedruckten Platte, einem monochromatischen und gefärbten Bogen für Transfer- oder Farbentwicklung und einem Farbentwicklungsbogen verwendet werden kann.

Es sind allgemein eine Vielzahl von photographischen bildbildenden Systemen bekannt, in denen eine härtbare organische Verbindung, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe trägt, zur Herstellung von Bildern verwendet wird.

Die organische Verbindung kann eine optisch induzierte Additionsreaktion der ethylenisch ungesättigten Gruppe, typischerweise eine Polymerisation oder eine Vernetzungsreaktion, eingehen, was zur Härtung führt und somit ein Bild ergibt.

Als andere photographische bildbildende Systeme sind auch Systeme bekannt, die eine Kombination eines Leukofarbstoffs, der Farbe durch eine Oxidationsreaktion oder eine Reaktion mit einer Säure und einem radikalbildenden Mittel, das als Oxidationsmittel oder Säure agiert, entwickeln kann, umfaßt. Beispiele solcher Systeme sind beispielsweise in Phot. Sci. Eng., S. 598 (1961); und den US-Patenten 30 42 515 und 36 15 568 beschrieben.

Unter diesen bildbildenden Verfahren, die die Verwendung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung, die eine härtbare organische Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, enthalten, umfassen, ist eine Methode bekannt, die die Duplizierung von Bildern durch eine photographische Technik umfaßt, die eine Verwendung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung umfaßt, beispielsweise umfassend eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung, einen Photopolymerisationsinitiator, eine lineare polymere Verbindung mit Filmbildungseigenschaften und einen Wärmepolymerisationsinhibitor. Wie beispielsweise in der japanischen Patentveröffentlichung Sho 35-5 093 und Sho 35-8 495 beschrieben, bewirkt die lichtempfindliche Zusammensetzung eine Photopolymerisation durch Bestrahlung mit actinischen Lichtstrahlen und wird entsprechend unlöslich gemacht. Deshalb können gewünschte photopolymerisierte Bilder durch Aufbringen einer lichtempfindlichen Zusammensetzung in Form eines geeigneten Films, Bestrahlen der lichtempfindlichen Schicht mit actinischen Lichtstrahlen durch einen Negativfilm, der das gewünschte Bild trägt und anschließendes Entfernen und der nicht belichteten Bereiche mit einem geeigneten Lösungsmittel (im weiteren einfach als "Entwicklung" beschrieben) erhalten werden. Die lichtempfindliche Zusammensetzung dieses Typs ist sehr brauchbar als lichtempfindliche Schicht einer vorsensibilisierten Platte zur Verwendung bei der Herstellung einer lithographischen Druckplatte (im weiteren als "PS-Platte" beschrieben). Typische Beispiele für Photopolymerisationsinitiatoren für die photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindungen umfassen Benzyl, Benzoin, Benzoinethylether, Anthrachinon, Aziridin, Phenazin, Benzophenon und 2-Ethylanthrachinon. Diese Polymerisationsinitiatoren reagieren jedoch auf ultraviolette Strahlen mit kurzen Wellenlängen, haben aber eine geringe Empfindlichkeit und reagieren des weiteren fast nicht mit sichtbaren Lichtstrahlen, wie Argonionen und Laserstrahlen mit langen Wellenlängen, und haben deshalb eine nicht zufriedenstellende Fähigkeit zur Initiierung der Polymerisation.

Andererseits wurde die Entwicklung von lichtempfindlichen Materialien gefördert, die auf sichtbare Lichtstrahlen reagieren, und es wurde beispielsweise ein zusammengesetztes System vorgeschlagen, das einen photoreduzierbaren Farbstoff und ein aliphatisches Amin umfaßt, wie in der japanischen Patentveröffentlichung Sho 44-20 189 beschrieben ist; sowie ein zusammengesetztes System, das eine cyclische Cis- α -dicarbonylverbindung und einen Farbstoff umfaßt, wie in der japanischen Patentveröffentlichung Sho 48-84 183 beschrieben ist, sowie ein System, das ein Hexaarylbiimidazol, einen Radikalerzeuger und einen Farbstoff umfaßt, wie in der japanischen Patentveröffentlichung Sho 45-37 377 beschrieben ist; sowie ein System, das ein Hexaarylbiimidazol und ein p-Dialkylaminobenzylidenacetone umfaßt, wie in der japanischen Patentveröffentlichung Sho 47-2 528 und Sho 54-1 55 292 beschrieben ist; und ein System, das ein substituiertes Triazin und einen Merocyaninfarbstoff umfaßt, wie in der japanischen Patentveröffentlichung Sho 54-1 51 024 beschrieben ist.

Vor kurzem wurde ein Verfahren zur Herstellung Bildern unter Verwendung eines Lasers ermittelt und ein Laserfaksimile oder ähnliches wurde bereits praktisch angewendet. Aus diesem Grund wurde entsprechend nach der Entwicklung von lichtempfindlichen Zusammensetzungen mit hoher Empfindlichkeit, auf die diese vor kurzem entwickelten Methoden anwendbar sind, gesucht, es wurde jedoch noch keine Zusammensetzung entwickelt, die eine zufriedenstellende Empfindlichkeit aufweist.

Dementsprechend ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine photopolymerisierbare Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Empfindlichkeit für Lichtstrahlen mit jeder gewünschten Wellenlänge, die vom Ultravioletten bis zum Sichtbaren reicht, eine gute Lagestabilität und Wärmestabilität aufweist.

Die Erfinder dieser Erfindung haben verschiedene Untersuchungen durchgeführt, um diese Aufgabe zu lösen und haben als Ergebnis herausgefunden, daß aromatische Sulfonsäuresalze von Oniumverbindungen die Photopolymerisationsrate von polymerisierbaren Verbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung tragen, wesentlich beschleunigen können, und haben so die vorliegende Erfindung abgeschlossen.

Erfindungsgemäß wird eine photopolymerisierbare Zusammensetzung zur Verfügung gestellt, die eine photopolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung mit mindestens zwei terminalen Ethylengruppen, einen Photopolymerisationsinitiator und einen organischen Polymerbinder bzw. ein Polymerbindemittel umfaßt, worin der Photopolymerisationsinitiator ein aromatisches Sulfonsäuresalz einer Oniumverbindung ist.

Die Diphenyljodoniumverbindungen und Triphenylsulfoniumverbindungen sind als Initiatoren für Kationenpolymerisationen bekannt (siehe J. Polymer Sci. Symposium, Nr. 56 (1976), S. 383; und J. Polymer Sci. Polymer Chemistry Edition, 22 (1984), Seiten 69 bis 76).

Diese Verbindungen wurden jedoch selten als Initiatoren für radikalische Polymerisationen verwendet und bisher war der Gebrauch von aromatischen Sulfonsäuresalzen von Oniumverbindungen, wie in der vorliegenden Erfindung nicht bekannt.

Ebenso war bisher nicht bekannt, daß die aromatische Sulfonsäurekomponente verbessert ist, so daß sie eine Absorption in einem längeren Wellenlängenbereich hat, und demgemäß die Verbindung auf Lichtstrahlen mit langer Wellenlänge reagiert.

Die photopolymerisierbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfaßt eine photopolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung, ein aromatisches Sulfonsäuresalz einer Oniumverbindung und einen organischen Polymerbinder, und ist eine negativ arbeitende lichtempfindliche Zusammensetzung mit hoher Empfindlichkeit gegenüber ultravioletten und sichtbaren Lichtstrahlen, wie auch Elektronenstrahlen oder Röntgenstrahlen.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend im einzelnen beschrieben.

Die in dieser Erfindung verwendeten photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindungen sind Verbindungen mit mindestens zwei terminalen Ethylengruppen und einem Siedepunkt bei Atmosphärendruck von nicht weniger als 100°C.

Derartige Verbindungen liegen chemisch beispielsweise als Monomere, Präpolymere, d. h. Dimere, Trimere und Oligomere, oder Mischungen oder Copolymeren daraus vor. Beispiele von monomeren und Copolymeren daraus sind Ester von ungesättigten Carbonsäuren mit aliphatischen, mehrere Hydroxylgruppen enthaltenden Alkoholen und Amide von ungesättigten Carbonsäuren mit aliphatischen polyvalenten Aminen.

Spezielle Beispiele der Estermonomeren von ungesättigten Carbonsäuren mit aliphatischen, viele Hydroxylgruppen enthaltenden Alkoholen umfassen Acrylate, wie

Ethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiololdiacrylat, Tetramethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolpropantri(acryloyloxypropyl)ether, Trimethylololthantriacyrylat, Hexandioltriacyrylat, 1,4-Cyclohexandiololdiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrylat, Pentaerythrittriacyrylat, Pentaerythrittetraacyrylat, Dipentaerythritdiacyrylat, Dipentaerythrithexaacyrylat, Sorbittriacyrylat, Sorbittetraacyrylat, Sorbitpentaacyrylat, Sorbithexaacyrylat, Tri(acryloyloxyethyl)isocyanurat, Polyesteracrylatoligomere; Methacrylate, wie Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylololthanttrimethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiololdimethacrylat, Hexandiololdimethacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Dipentaerythritmethacrylat, Dipentaerythrithexamethacrylat, Sorbittrimethacrylat, Sorbittetramethacrylat, Bis[p-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]dimethylmethan und Bis[p-(acryloxyethoxy)phenyl]dimethylmethan; Itaconate, wie Ethylenglykoldiitaconat, Propylenglykoldiitaconat, 1,3-Butandiololdiitaconat, 1,4-Butandiololdiitaconat, Tetramethylenglykoldiitaconat, Pentaerythritdiitaconat und Sorbittetraitaconat; Crotonate, wie Ethylenglykoldicrotonat, Tetramethylenglykoldicrotonat, Pentaerythritdicrotonat und Sorbittetracrotonat; Isocrotonate, wie Ethylenglykoldiisocrotonat, Pentaerythritdiisocrotonat und Sorbittetraisocrotonat; Maleate, wie Ethylenglykoldimaleat, Triethylenglykoldimaleat, Pentaerythritdimaleat und Sorbittetramaleat; und Mischungen daraus.

Spezielle Beispiele der Amidmonomeren von aliphatischen polyvalenten Aminen und ungesättigten Carbonsäuren sind Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbismethacrylamid, Diethylentriamintrisacrylamid, Xylylenbisacrylamid und Xylylenbismethacrylamid.

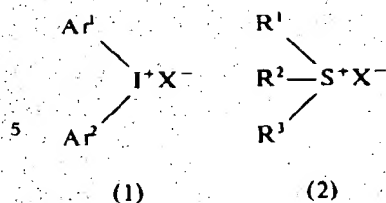
Beispiele der vorstehenden Verbindungen umfassen außerdem Vinylurethanverbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Vinylgruppen in einem Molekül, die durch Addition von Vinylmonomeren mit einer Hydroxylgruppe, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (A), an Polyisocyanatverbindungen mit mindestens zwei Isocyanatgruppen in einem Molekül erhalten werden, wie in der japanischen Patentanmeldung Sho 48-41708 beschrieben ist:



worin R und R' jeweils H oder CH₃ bedeuten; so wie Urethanacrylate, wie in der japanischen Patentanmeldung Sho 51-37 193 beschrieben; Polyesteracrylate, wie in den japanischen Patentanmeldungen Sho 49-43 191, Sho 52-30 490 und Sho 48-64 183 beschrieben; polyfunktionelle Acrylate und Methacrylate, wie Epoxyacrylate, erhalten durch Umsetzung von Epoxyharzen mit Methacrylsäure; und die Verbindungen, die in "Bulletin of Adhesive Society of Japan, 20, Nr. 7, (1984), S. 300 bis 308" als photohärtbare Monomere und Oligomere beschrieben sind. Die Menge dieser zu verwendenden Verbindungen beträgt 5 bis 50 Gew.-% (im folgenden einfach als "%" gekennzeichnet) und bevorzugt 10 bis 40%, bezogen auf das Gesamtgewicht der photopolymerisierbaren Zusammensetzung.

Photopolymerisationsinitiatoren, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden, werden im folgenden detailliert beschrieben.

Die aromatischen Sulfonsäuresalze der Oniumverbindungen, die in der vorliegenden Erfindung als Photopolymerisationsinitiatoren verwendet werden, sind solche, die durch die folgenden allgemeinen Formeln (1) und (2) dargestellt werden:



10 worin Ar^1 und Ar^2 gleich oder verschieden sein können und jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bedeuten. Die Substituenten der Arylgruppe werden bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl-, Haloalkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Nitro-, Carbonyl-, Alkoxy-carbonyl-, Hydroxy- und Mercaptogruppen und Halogenatomen, gewählt und werden insbesondere bevorzugt aus Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer Nitrogruppe und einem Chloratom gewählt.

15 R^1 , R^2 und R^3 können gleich oder verschieden sein und bedeuten jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe und bevorzugt eine Arylgruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein substituiertes Derivat davon.

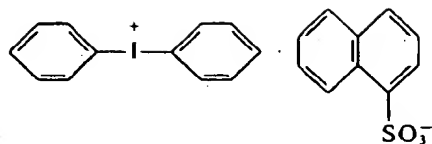
Bevorzugte Substituenten für die Arylgruppe sind beispielsweise Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Nitrogruppe, eine Carbonylgruppe, eine Hydroxylgruppe und ein Halogenatom; und für die Alkylgruppe beispielsweise Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Carbonylgruppe und Alkoxy-carbonylgruppen.

Je zwei aus R^1 , R^2 und R^3 und Ar^1 und Ar^2 können miteinander durch eine Einfachbindung oder einen Substituenten verbunden sein.

25 X^- bedeutet ein aromatisches Sulfonatanion. Spezielle Beispiele davon schließen Anionen ein, die von kondensierten polynuklearen aromatischen Sulfonsäuren abgeleitet sind, wie Naphthalin-1-sulfonsäure, Naphthalin-2-sulfonsäure, Anthracen-1-sulfonsäure, 9-Nitroanthracen-1-sulfonsäure, 9,10-Dichloranthracen-2-sulfonsäure, 9,10-Dimethoxyanthracen-2-sulfonsäure, 9,10-Diethoxyanthracen-2-sulfonsäure, Anthracen-2-sulfonsäure, Phenanthren-2-sulfonsäure, 9-Bromphenanthren-3-sulfonsäure, 1-Methyl-7-isopropylphenanthren-3-sulfonsäure, Pyren-2-sulfonsäure, 30 Benz[a]anthracen-4-sulfonsäure, Triphenylen-2-sulfonsäure, Chrysen-6-sulfonsäure, 5,6-Dichloranthracen-3-sulfonsäure, 6-Nitroacenaphthen-5-sulfonsäure und 2-tert.-Butylnaphthalin-7-sulfonsäure; Anthrachinonsulfonsäuren und Phenanthrachinonsulfonsäuren, wie 9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-sulfonsäure, 1-Brom-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-sulfonsäure, 2-Chlor-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-sulfonsäure und 35 9,10-Dioxo-9,10-dihydrophenanthren-3-sulfonsäure; Naphthochinonsulfonsäuren, wie 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure, 1,2-Naphthochinondiazido-4-sulfonsäure und 1,2-Naphthochinondiazido-5-sulfonsäure; und Sulfonatgruppen enthaltende Farbstoffe, wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure, Phenol Rot, Methyl Orange, Alizarin S, Indigocarmin, Patent Blau, Chlorphenol Rot und Chrysophenin, die Erfindung ist jedoch nicht auf diese speziellen Beispiele 40 beschränkt.

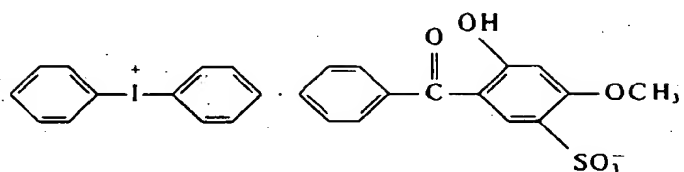
Spezielle Beispiele für diese Verbindungen sind folgende:

(1-1)



5

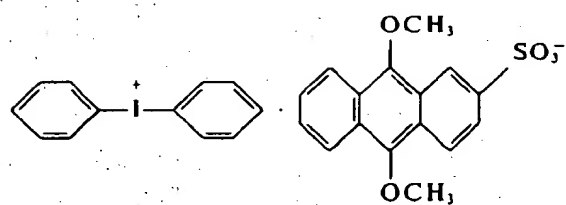
(1-2)



10

15

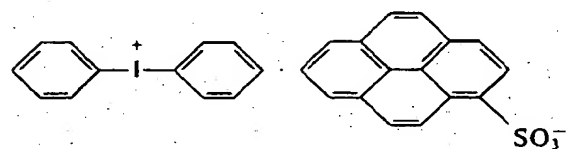
(1-3)



20

25

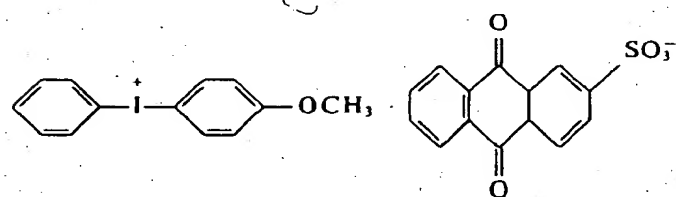
(1-4)



30

35

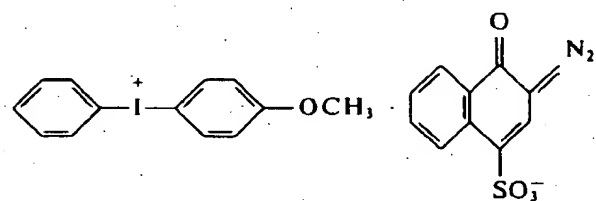
(1-5)



40

45

(1-6)



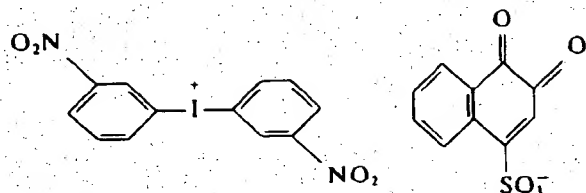
50

55

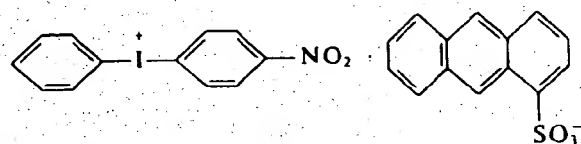
60

65

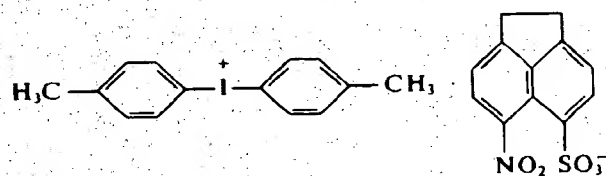
(1-7)



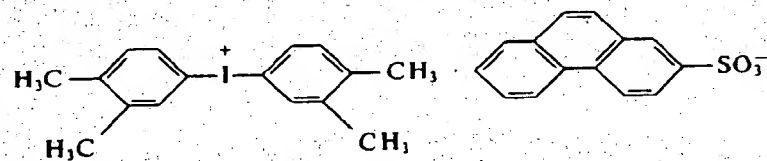
(1-8)



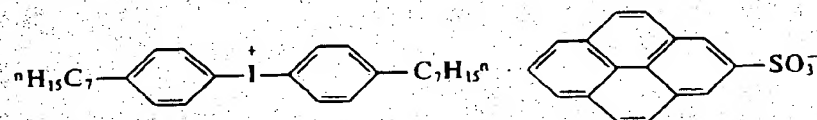
(1-9)



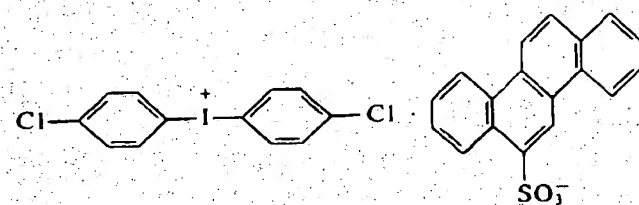
(1-10)



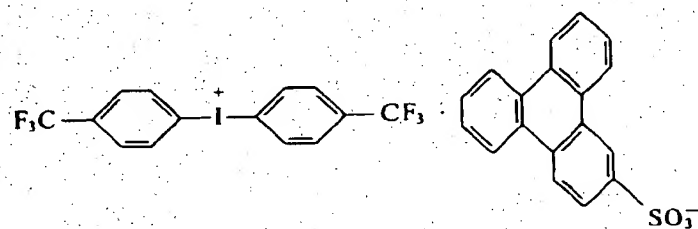
(1-11)



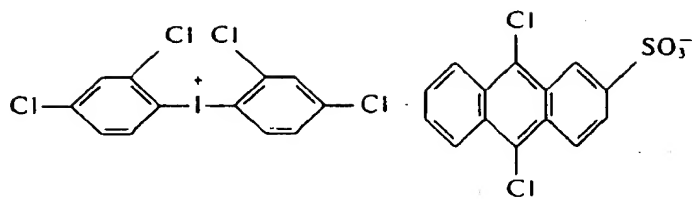
(1-12)



(1-13)



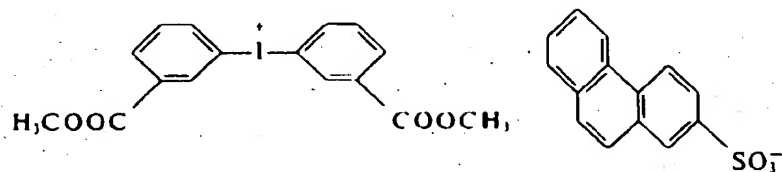
(1-14)



5

10

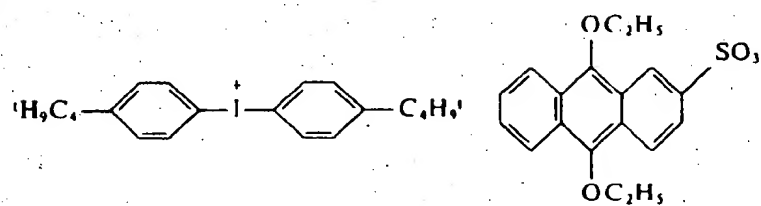
(1-15)



15

20

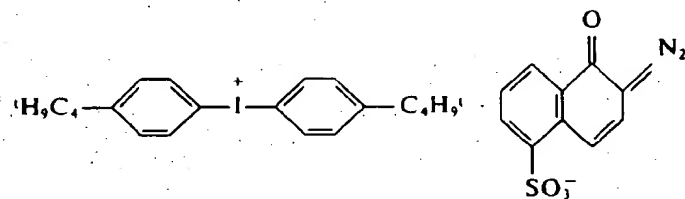
(1-16)



25

30

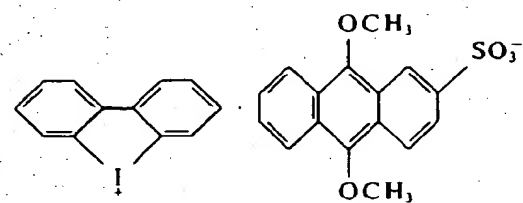
(1-17)



35

40

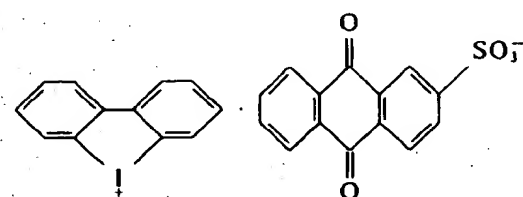
(1-18)



45

50

(1-19)

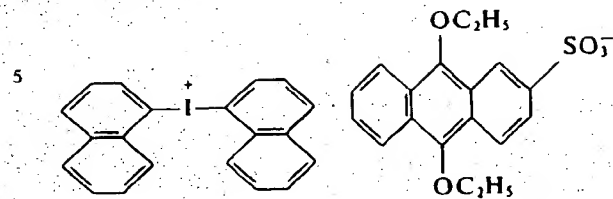


55

60

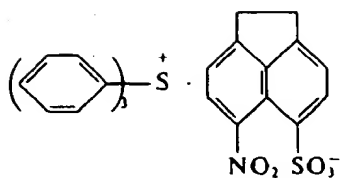
65

(1-20)



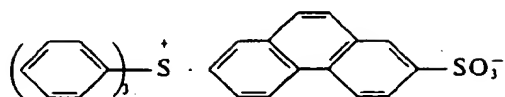
Des weiteren werden spezielle Beispiele für die Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (2) dargestellt werden, nachstehend angegeben:

(2-1)



5

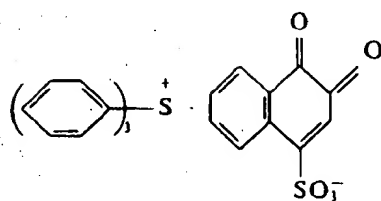
(2-2)



10

15

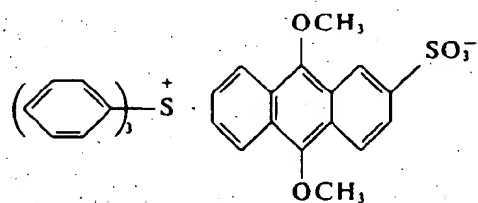
(2-3)



20

25

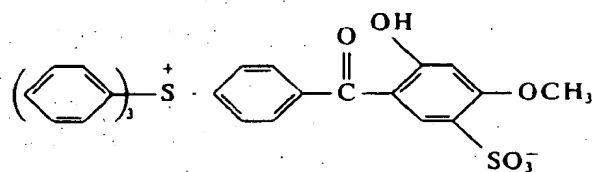
(2-4)



30

35

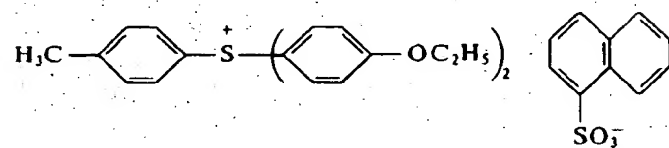
(2-5)



40

45

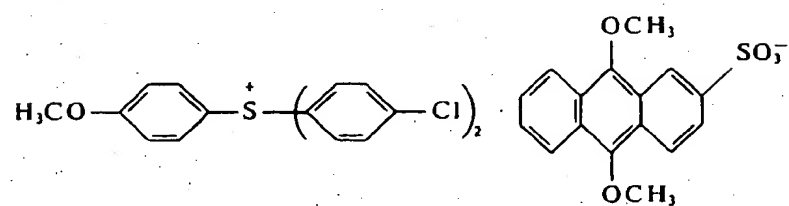
(2-6)



50

55

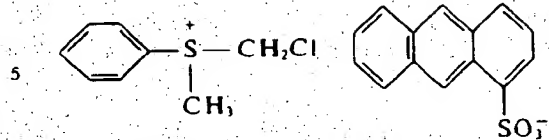
(2-7)



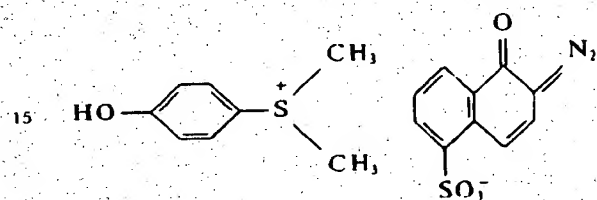
60

65

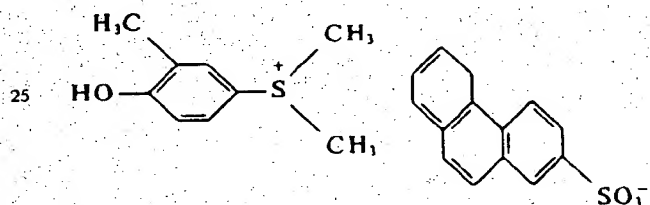
(2-8)



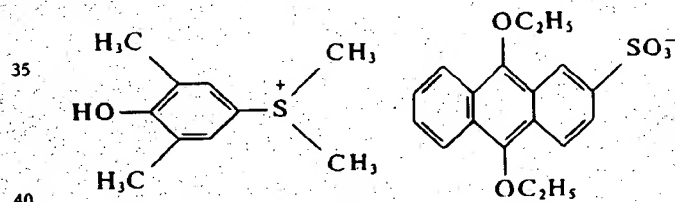
(2-9)



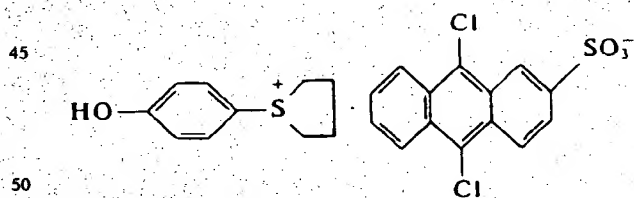
(2-10)



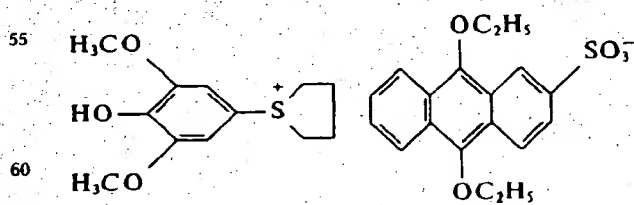
(2-11)



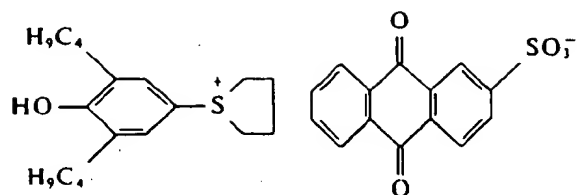
(2-12)



(2-13)



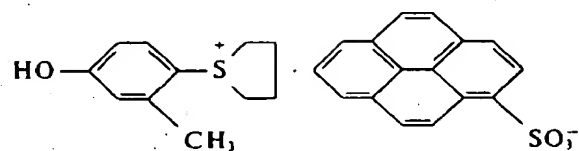
(2-14)



5

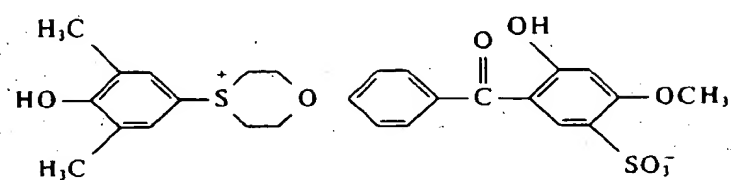
10

(2-15)



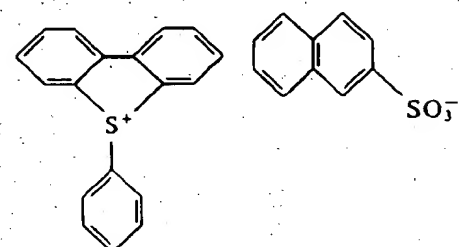
15

(2-16)



25

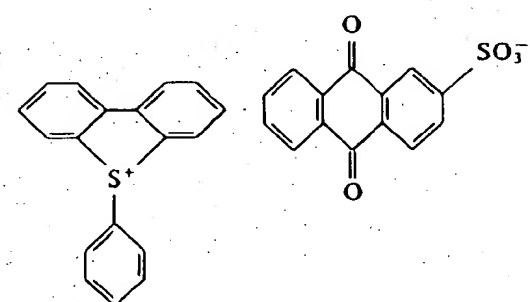
(2-17)



35

40

(2-18)

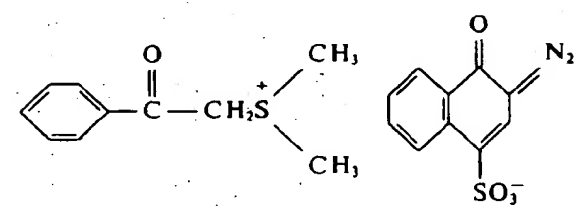


45

50

55

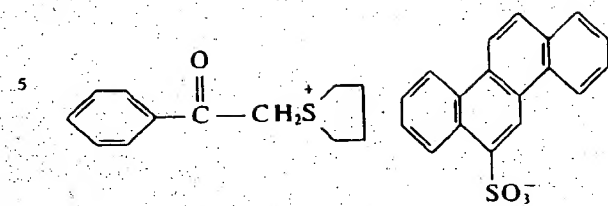
(2-19)



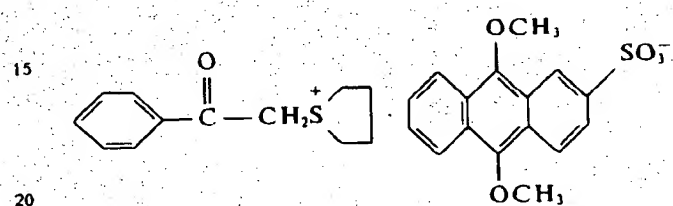
60

65

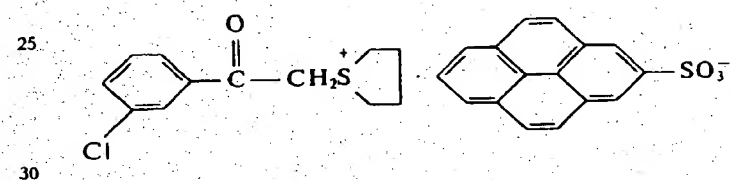
(2-20)



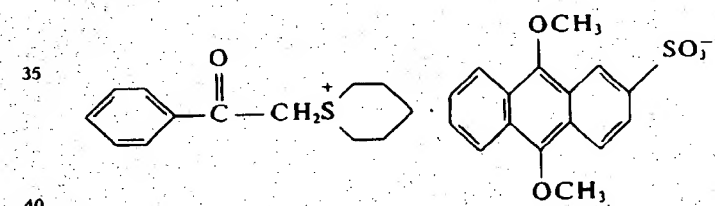
(2-21)



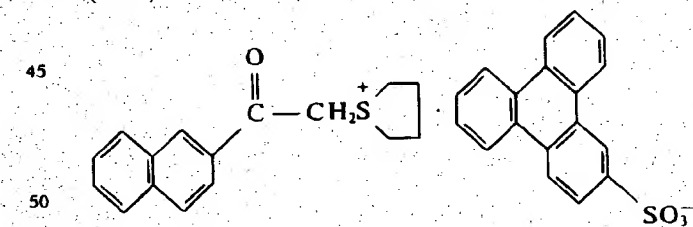
(2-22)



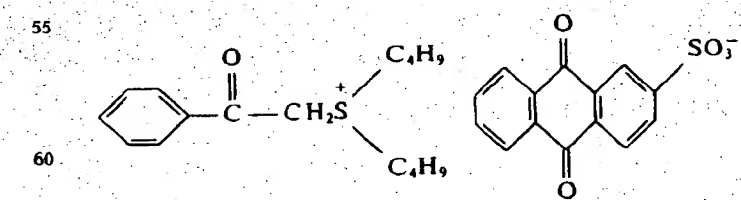
(2-23)



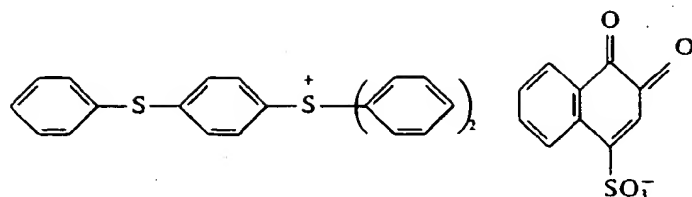
(2-24)



(2-25)

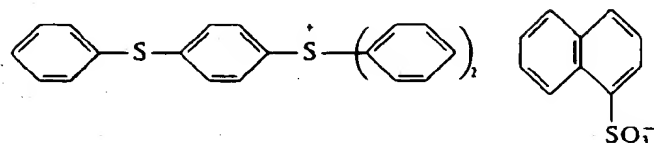


(2-26)



5

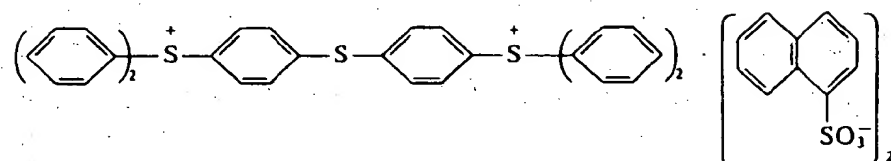
(2-27)



10

15

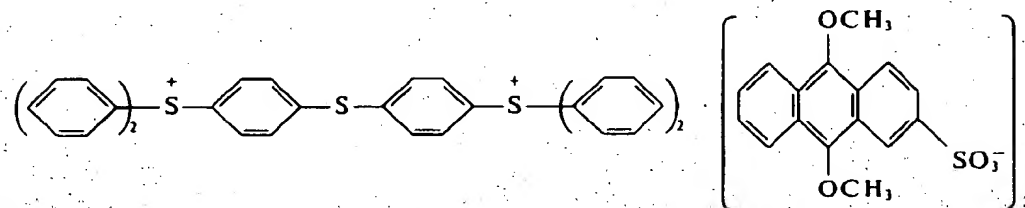
(2-28)



20

25

(2-29)



30

35

Die Menge des aromatischen Sulfonsäuresalzes der Oniumverbindung beträgt 0,01 bis 50 Gewichtsteile, bevorzugt 0,1 bis 20 Gewichtsteile, pro 100 Gewichtsteile der photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung.

40

Die vorstehenden, durch die allgemeinen Formeln (1) und (2) dargestellten, Verbindungen können durch Zufügen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung einer aromatischen Sulfonsäure oder deren Natriumsalz zu einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung eines Halogenids, Bisulfats oder Perhydrohalogenids einer Oniumverbindung hergestellt werden, die durch die Verfahren hergestellt werden, die beispielsweise in J. W. Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91 (1969), S. 145; A. L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35 (1970) S. 2532; E. Goethals et al., Bull. Soc. Chem., Belg., 73 (1964) S. 546; H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51 (1929) S. 3587; J. V. Crivello et al., J. Polym. Soc. Polym. Chem. Ed., 18 (1980) S. 2677; U. S.-Patente Nr. 28 07 648 und 42 47 473; F. M. Beringer et al., J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) S. 2705; und Japanische Patentveröffentlichung Sho 53-1 01 331 beschrieben sind. Die erhaltenen Niederschläge werden anschließend durch Filtration gewonnen.

45

50

Falls gewünscht, kann der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung zusätzlich eine Wasserstoffdonorverbindung, wie N-Phenylglycin, 2-Mercaptobenzothiazol oder Alkyl-N,N-dialkylbenzoat zugefügt werden, um die Fähigkeit zur Initiierung der Photopolymerisation der Zusammensetzung weiter zu verbessern. Eine solche Wasserstoffdonorverbindung wird der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 30%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, zugesetzt.

55

Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten organischen Polymerbinder sind lineare organische Polymere und werden willkürlich aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren, die mit der photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung kompatibel sind, gewählt. Es ist bevorzugt, die Binder aus linearen organischen Polymeren zu wählen, die in Wasser oder einer leicht alkalischen wäßrigen Lösung löslich sind oder mit diesen Flüssigkeiten aufquellen, so daß die erhaltene lichtempfindliche Schicht mit Wasser oder einer leicht alkalischen wäßrigen Lösung entwickelt werden kann.

60

Wie oben beschrieben, dient das lineare organische Polymer nicht nur als filmbildendes Mittel der Zusammensetzung, sondern auch zur Vermittlung der Entwickelbarkeit mit Wasser, einer leicht alkalischen wäßrigen Lösung oder einem organischen Lösungsmittel der erhaltenen lichtempfindlichen Schicht. Wenn beispielsweise ein wasserlösliches organisches Polymer als Binder verwendet wird, kann die erhaltene Schicht mit Wasser entwickelt werden. Beispiele für solche wasserlöslichen linearen organischen Polymeren sind Additionspolyme-

65

re mit Carboxylgruppen an den Seitenketten wie in den Japanischen Patentveröffentlichungen Sho 59-44 615, Sho 54-92 723, Sho 59-53 836, Sho 59-71 048, Sho 54-34 327, Sho 58-12 577 und Sho 54-25 957, beschrieben, insbesondere Methacrylsäurecopolymere, Acrylsäurecopolymere, Itaconsäurecopolymere, Crotonsäurecopolymere, Maleinsäurecopolymere und teilweise veresterte Maleinsäurecopolymere. Beispiele derartiger Polymere umfassen weiter saure Cellulosederivate mit Carboxylgruppen in den Seitenketten und Verbindungen, die durch Addition eines cyclischen Säureanhydrids an ein Additionspolymer mit Hydroxylgruppen erhalten werden. Insbesondere bevorzugte Beispiele dieser Verbindungen sind Copolymere von Benzyl(meth)acrylat/(Meth)acrylsäure/gegebenenfalls gegebenenfalls anderen additionspolymerisierbaren Vinylmonomeren und Allyl(meth)acrylat/(Meth)acrylsäure/gegebenenfalls anderen additionspolymerisierbaren Vinylmonomeren. Zusätzlich zu den vorbeschriebenen Polymeren sind Polyvinylpyrrolidon und Polyethylenoxide ebenso als wasserlösliche Polymere bevorzugt. Außerdem sind ein alkohollösliches Nylon und/oder ein Polyether von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Epichlorhydrin ebenfalls brauchbar, um die Festigkeit des gehärteten Films zu steigern. Diese linearen organischen Polymere können in die Zusammensetzung in jeder Menge eingebracht werden. Übersteigt die Menge jedoch 90%, haben die erhaltenen Bilder keine zufriedenstellende Festigkeit. Deshalb beträgt ihre Menge bevorzugt 30 bis 85%. Ferner beträgt das Gewichtsverhältnis der polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung zu dem linearen organischen Polymer vorzugsweise 1/9 bis 7/3 und insbesondere 3/7 bis 5/5.

Zusätzlich zu den vorgenannten Verbindungen kann die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung gewünschtenfalls eine kleine Menge an Wärmepolymerisationsinhibitor enthalten, um die unerwünschte Wärmepolymerisation der polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung während der Produktion der Zusammensetzung oder ihrer Lagerung zu verhindern. Beispiele von geeigneten Wärmepolymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon, p-Methoxyphenol, Di-tert.-butyl-p-cresol, Pyrogallol, tert.-Butylcatechol, Benzochinon, 4,4'-Thiobis(3-methyl-6-tert.-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 2-Mercaptobenzimidazol und das Cer(III)salz von Nitrosophenolhydroxylamin. Die Menge des Wärmepolymerisationsinhibitors beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der lichtempfindlichen Zusammensetzung. Außerdem kann die Zusammensetzung gegebenenfalls eine höhere Fettsäure oder Derivate davon, wie Behensäure oder Behensäureamid, umfassen, um mit der Verbindung die Oberfläche der erhaltenen lichtempfindlichen Schicht zu überziehen, um so den polymerisationshemmenden Einfluß von Sauerstoff zu verhindern. Die Menge der höheren Fettsäure oder deren Derivate beträgt vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Des weiteren kann die photopolymerisierbare Zusammensetzung einen Farbstoff oder ein Pigment zur Färbung der erhaltenen lichtempfindlichen Schicht umfassen. Die Menge an Farbstoff oder Pigment, die enthalten sein kann, beträgt vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Außerdem kann die Zusammensetzung einen anorganischen Füllstoff und/oder andere bekannte Additive zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des erhaltenen gehärteten Films umfassen.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung wird in einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln gelöst und dann auf eine Oberfläche eines Trägers aufgebracht, um eine lichtempfindliche Schicht zu erhalten. Beispiele für das hierin verwendete Lösungsmittel umfassen Aceton, Methylethylketon, Cyclohexan, Ethylacetat, Ethylendichlorid, Tetrahydrofuran, Toluol, Ethylglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldimethylether, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Cyclohexanon, Diacetonalkohol, Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Ethylenglykolmonoisopropylether, Ethylenglykolmonobutyletheracetat, 3-Methoxypropanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Propylenglykolmonoethyletheracetat, 3-Methoxypropylacetat, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, γ -Butyrolacton, Methyllactat und Ethyllactat. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Die Konzentration der Überzugslösung beträgt geeigneterweise 2 bis 50%, ausgedrückt als Feststoffgehalt der Zusammensetzung.

Die Überzugsmenge der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, die auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht wird, beträgt vorzugsweise etwa 0,1 g/m² bis etwa 10 g/m² (nach dem Trocknen gewogen), und insbesondere 0,5 bis 5 g/m².

Der vorgenannte Träger kann ein plattenähnliches Material mit guter Dimensionsstabilität sein. Beispiele für ein derartiges dimensionsstabiles plattenähnliches Material sind Papier, Papier beschichtet mit einem Plastikfilm, wie einem Polyethylen-, Polypropylen- oder Polystyrol-Film; Metallplatten, wie Aluminiumplatten (einschließlich Aluminiumlegierungen), Zinkplatten und Stahlplatten; und Kunststofffilme, wie Cellulosediacetat-, Cellulosetriacetat-, Cellulosepropionat-, Cellulosebutyrat-, Celluloseacetatbutyrat-, Cellulosenitrat-, Polyethylenterephthalat-, Polyethylen-, Polystyrol-, Polypropylen-, Polycarbonat- und Polyvinylacetatfilme; und Papier oder Kunststofffilme, die mit einer Folie der vorgenannten Metalle beschichtet sind oder eine darauf abgeschiedene Schicht aus einem der vorgenannten Metalle besitzen. Unter diesen Trägern sind Aluminiumplatten insbesondere bevorzugt, da sie Dimensionsstabilität und einen niedrigen Preis haben.

Bevorzugte Träger umfassen weiterhin beispielsweise zusammengesetzte Bögen, wie solche, die einen Polyethylenterephthalatfilm und einen daran gebundenen Aluminiumbogen umfassen, wie in der japanischen Patentveröffentlichung Sho 48-18 327 beschrieben ist.

Träger mit einer Metalloberfläche, speziell einer Aluminiumoberfläche, werden bevorzugt Oberflächenbehandlungen, wie Aufrauen (Graining), einer Tauchbehandlung in einer wäßrigen Lösung von Natriumsilikat, Kaliumfluorozirkonat, Phosphat oder ähnlichen und/oder einer Anodisierungsbehandlung unterworfen.

Bevorzugt werden Aluminiumplatten verwendet, die nach dem Aufrauen in eine wäßrige Lösung von Natriumsilikat getaucht wurden. Geeigneterweise werden Aluminiumträger verwendet, die anodisiert und anschließend in eine wäßrige Lösung eines Alkalimetallsilikats getaucht wurden, wie in der japanischen Patent-

veröffentlichung Sho 47 5 125 beschrieben wird. Die vorstehende Anodisierungsbehandlung kann durchgeführt werden durch Passieren eines elektrischen Stroms durch eine als Anode dienende Aluminiumplatte in einem Elektrolyt, der aus der Gruppe, bestehend aus wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen von anorganischen Säuren, wie Phosphorsäure, Chromsäure, Schwefelsäure oder Borsäure oder organischen Säuren, wie Oxalsäure oder Sulfaminsäure oder Mischungen daraus, gewählt wird.

Als eine vorbeschriebene Oberflächenbehandlung ist es auch wirksam, Silikat elektrolytisch abzuscheiden, wie in dem US-Patent 36 58 662 beschrieben ist.

Anwendbare Oberflächenbehandlungen umfassen weiter beispielsweise Kombinationen von elektrolytischem Aufrauen, der vorbeschriebenen Anodisierung und der Behandlung mit Natriumsilikat, wie in der japanischen Patentveröffentlichung Sho 46-27 481, Sho 51-58 602 und Sho 52-30 503 beschrieben wird.

Des weiteren kann die Aluminiumplatte geeigneterweise einer mechanischen Aufrauung, einem chemischen Ätzen, einer elektrolytischen Aufrauung, einer Anodisierungsbehandlung und einer Silikatbehandlung in dieser Reihenfolge unterworfen werden, wie in der japanischen Patentveröffentlichung Sho 56-28 893 beschrieben wird.

Nach diesen Oberflächenbehandlungen kann ein zugrundeliegender Überzug auf den Träger aufgebracht werden. Ein derartiger zugrundeliegender Überzug kann aus einem wasserlöslichen Harz, wie Polyvinylphosphonsäure, einem Polymer oder Copolymer mit Sulfonatgruppen an der Seitenkette, Polyacrylsäure, einem wasserlöslichen Metallsalz, wie Zinkborat, einem gelben Farbstoff oder einem Aminsalt erhalten werden.

Diese Hydrophilisierungsbehandlungen werden nicht nur durchgeführt, um die Oberfläche des Trägers hydrophil zu machen, sondern auch um schädliche Reaktionen mit der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, die anschließend aufgebracht wird, zu verhindern und um die Haftung der lichtempfindlichen Schicht zu verbessern.

Eine Schutzschicht kann auf die auf den Träger aufgetragene Schicht aus der photopolymerisierbaren Zusammensetzung aufgebracht werden, um die photopolymerisationshindernde Wirkung von Luftsauerstoff auszuschließen. Die Schutzschicht kann aus einem Polymer mit hervorragenden Sauerstoffsperreigenschaften gebildet werden, wie Polyvinylalkohol, speziell einem solchen mit einem Verseifungsgrad von nicht weniger als 99%, und sauren Cellulosen. Das Verfahren zum Aufbringen solch einer Schutzschicht wird detailliert beispielsweise in dem US-Patent 34 58 311 und der japanischen Patentveröffentlichung Sho 55-49 729 beschrieben.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung hat breite Anwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise kann in der Zusammensetzung die übliche Photopolymerisationsreaktion ablaufen und die Zusammensetzung kann als Photoabdecklacke (Photoresist) zur Herstellung von lithographischen Druckplatten und Druckplatten (Printed boards) hergestellt werden. Speziell können gute Ergebnisse erhalten werden, wenn die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung zum bildweisen Belichten mit sichtbaren Laserstrahlen, wie Ar⁺-Laserstrahlen verwendet wird, da die Zusammensetzung eine hohe Empfindlichkeit besitzt und auf Licht mit Wellenlängen, die sich bis zum sichtbaren Bereich erstrecken, reagiert.

Das lichtempfindliche Material, das die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung enthält, wird bildweise belichtet, anschließend werden die nichtbelichteten Bereiche durch Behandlung mit einem Entwickler entfernt, so daß ein Bild erhalten wird. Beispiele für bevorzugte Entwickler, die verwendet werden, wenn die photopolymerisierbare Zusammensetzung zur Herstellung von lichtempfindlichen Schichten einer lithographischen Druckplatte verwendet wird, sind die, die in der japanischen Patentveröffentlichung Sho 57-7 427 beschrieben werden, und spezielle Beispiele davon, die bevorzugt verwendet werden, umfassen wäßrige Lösungen von anorganischen, alkalischen Agenzien, wie Natriumsilikat, Kaliumsilikat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Natrium-tert.-phosphat, Natrium-sek.-phosphat, Ammonium-tert.-phosphat, Ammonium-sek.-phosphat, Natriummethasilikat, Natriumbicarbonat oder wäßrige Ammoniaklösungen, oder organische alkalische Agenzien, wie Monoethanolamin oder Diethanolamin. Die Konzentration der alkalischen Lösung beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%.

Die alkalische wäßrige Lösung kann gegebenenfalls geringe Mengen einer oberflächenaktiven Substanz und/oder eines organischen Lösungsmittels, wie Benzylalkohol, 2-Phenoxyethanol oder 2-Butoxyethanol, enthalten. Beispiele solcher Entwickler sind beispielsweise in den US-Patenten 33 75 171 und 36 15 480 beschrieben. Bevorzugte Entwickler sind auch in den japanischen Patentveröffentlichungen Sho 50-26 601, Sho 58-54 341, Sho 56-39 464 und Sho 56-42 860 beschrieben.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung hat eine hohe Empfindlichkeit gegenüber actinischen Strahlen über einen breiten Wellenlängenbereich, der vom ultravioletten bis in den sichtbaren Bereich reicht. Deshalb können als Lichtquellen, die in Belichtungsprozessen verwendet werden können, beispielsweise Superhochdruck-, Hochdruck-, Mitteldruck- und Niederdruckquecksilberlampen, chemische Lampen, Kohle-Lichtbogen-Lampen, Xenonlampen, Metallhalogenidlampen, verschiedene Laserlampen, die Lichtstrahlen vom Sichtbaren bis Ultravioletten emittieren, Fluoreszenzröhren, Wolframlampen und Solarstrahlen genannt werden.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend mit Bezug auf die folgenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Die praktisch durch die Erfindung erzielte Wirkung wird auch im Detail im Vergleich mit Vergleichsbeispielen diskutiert.

Beispiele 1 bis 14 und Vergleichsbeispiele 1 bis 5

Die Oberfläche einer Aluminiumplatte mit einer Dicke von 0,3 mm wurde mit einer wäßrigen Suspension von Bimsstein (400 mesh) und einer Nylonbürste aufgeraut und die Platte anschließend genügend mit Wasser gewaschen. Nach dem Ätzen der Platte durch Eintauchen in eine 10%ige wäßrige Natriumhydroxidlösung bei 70°C für 60 s wurde die Platte mit fließendem Wasser gewaschen, neutralisiert und mit einer 20%igen Salpetersäurelösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die Platte wurde unter den Bedingungen einer Spannung

von 12,7 V und einer Anodenzeitelektrizität (anode time electricity) von 160 C/dm² in einer 1%igen wäßrigen Salpeterlösung elektrolytisch oberflächenaufgeraut. Die Oberflächenrauheit wurde in diesem Stadium bestimmt; sie betrug 0,6 µ (ausgedrückt als Ra-Einheit). Anschließend wurde die Platte in eine 30%ige wäßrige Schwefelsäurelösung bei 55° C für 2 Min. eingetaucht, um sie zu reinigen, und anschließend bei einer Stromdichte von 2 A/dm² für 2 Min. in einer 20%igen wäßrigen Schwefelsäurelösung anodisiert, so daß die Dicke der entstehenden anodischen Oxidschicht 2,7 g/m² erreichte.

Eine lichtempfindliche Lösung mit der folgenden Zusammensetzung wurde auf die Oberfläche der so behandelten Aluminiumplatte in einer Menge von 1,5 g/m² (nach dem Trocknen gewogen) aufgebracht und anschließend bei 80° 2 Min. getrocknet und so eine lichtempfindliche Schicht erhalten.

Lichtempfindliche Lösung

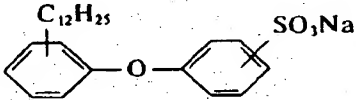
Trimethylolpropantriacyrlat	2,0 g
Allylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymer (Molverhältnis der Copolymerisation: 80/20)	2,0 g
Initiator (siehe Tabelle I)	X g
Cu-Phthalocyanin-Pigment	0,2 g
Fluorhaltiges, nichtionisches oberflächenaktives Mittel (Fluorad FC-430, erhältlich von 3M-Corporation)	0,03 g
Methylethylketon	20 g
Propylenglykolmonoethyletheracetat	20 g

Auf die lichtempfindliche Schicht wurde eine 3-gew.-%ige Lösung von Polyvinylalkohol (Verseifungsgrad: 86,5 bis 89 Mol-%; Polymerisationsgrad: 1000) in einer Menge von 2 g/m² (nach dem Trocknen gewogen) aufgebracht und anschließend bei 100° C für 2 Min. getrocknet.

Die Lichtempfindlichkeit der erhaltenen PS-Platten wurde mit einer Eye Rotary Exposure Machine (Eye Graphics Co., Ltd., Lichtquelle: Metallhalogenidlampe) gemessen. Die Empfindlichkeit wurde mit Hilfe des Fuji PS Step Guide (erhältlich von Fuji Photo Film Co., Ltd.; Stufentafel mit 15 Stufen, deren Anfangsstufe eine optische Transmissionsdichte von 0,05 aufweist und deren optischer Dichteunterschied 0,15 beträgt) bestimmt. Die Empfindlichkeit wurde ausgedrückt als die Zahl der klaren Stufen, die auf dem PS Step Guide beobachtet wurden, wenn jede PS-Platte mit einer Beleuchtungsstärke belichtet wurde, die auf der lichtempfindlichen Filmoberfläche mit 200 Lux für 20 s gemessen wurde.

Die Entwicklung dieser belichteten PS-Platten wurde dadurch ausgeführt, daß sie in einen Entwickler mit der folgenden Zusammensetzung bei 25° C für 1 Min. eingetaucht wurden.

Entwickler

1K Kaliumsilikat	30 g
Kaliumhydroxid	15 g
Verbindung der folgenden Formel	
	3 g
Wasser	1000 g

Die Ergebnisse der Empfindlichkeitsmessung, die beobachtet wurden, wenn die Art und Menge des Polymerisationsinitiators verschieden verändert wurden, sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Art des Initiators	Menge (g)	Empfindlichkeit (Zahl der klaren Stufen des Step Guide)
1	Verbindungsbeispiel (1-1)	(0,05)	9
2	Verbindungsbeispiel (1-1)	(0,1)	10
3	Verbindungsbeispiel (1-1)	(0,2)	11
4	Verbindungsbeispiel (1-2)	(0,1)	12
5	Verbindungsbeispiel (1-3)	(0,1)	13
6	Verbindungsbeispiel (1-5)	(0,1)	9
7	Verbindungsbeispiel (1-10)	(0,1)	11
8	Verbindungsbeispiel (1-16)	(0,1)	12
9	Verbindungsbeispiel (1-18)	(0,1)	12
10	Verbindungsbeispiel (2-2)	(0,1)	12
11	Verbindungsbeispiel (2-4)	(0,1)	13
12	Verbindungsbeispiel (2-6)	(0,1)	11
13	Verbindungsbeispiel (2-16)	(0,1)	12
14	Verbindungsbeispiel (2-21)	(0,1)	10
1*)	Cl-Salz von Diphenyljodonium	(0,1)	1
2*)	PF ₆ -Salz von Diphenyljodonium	(0,1)	1
3*)	BF ₄ -Salz von Diphenyljodonium	(0,1)	1
4*)	Cl-Salz von Triphenylsulfonium	(0,1)	2
5*)	PF ₆ -Salz von Triphenylsulfonium	(0,1)	2

*) Vergleichsbeispiel.

Beispiele 15 bis 18 und Vergleichsbeispiele 6 und 7

Dasselbe Verfahren wie in Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß die Aluminiumplatte bei einer Stromdichte von 2 A/dm² für 2 Min. in einer wäßrigen Phosphorsäurelösung anodisiert wurde, so daß die Dicke der erhaltenen anodischen Oxidschicht 0,8 g/m² betrug, statt daß die Anodisierung in einer 20%igen Schwefelsäurelösung wie in Beispiel 1 durchgeführt wurde; anschließend wurde die Platte mit einer 3%igen Natriumsilikatlösung bei 70°C für 10 s behandelt, um einen Aluminiumträger zu bilden. Eine Überzugslösung mit der folgenden Zusammensetzung wurde auf den erhaltenen Aluminiumträger aufgebracht und anschließend getrocknet, um eine lichtempfindliche Schicht zu erhalten.

Lichtempfindliche Zusammensetzung

Trimethylpropantrimethacrylat	2,3 g
Benzylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymer (Molverhältnis der Copolymerisation: 65/35)	3,0 g
Initiator (siehe Tabelle II)	0,1 g
Cu-Phthalocyanin-Pigment	0,2 g
Fluorhaltiges, nichtionisches oberflächenaktives Mittel (Fluorad FC-430, erhältlich von 3M-Corporation)	0,03 g
Methylethylketon	20 g
Propylenglykolmonomethyletheracetat	20 g

Das Gewicht der getrockneten, lichtempfindlichen Überzugsschicht wurde zu 1,5 g/m² bestimmt. Anschließend wurde eine Sauerstoffsperrschicht aus Polyvinylalkohol auf die lichtempfindliche Schicht wie in Beispiel 1 aufgebracht, die erhaltene PS-Platten auf dieselbe Art wie in Beispiel 1 belichtet und durch Eintauchen in eine Entwicklerlösung der folgenden Zusammensetzung, wie in der japanischen Patentveröffentlichung Sho 56-42 860 beschrieben, bei 25°C für 1 Min. entwickelt.

Entwickler

Natriumsulfit	3 g
Benzylalkohol	30 g
Triethanolamin	20 g
Monoethanolamin	5 g
Pelex NBL	30 g
(Natrium-tert.-butylnaphthalinsulfonat; erhältlich von Kao Atlas Co., Ltd.)	
Wasser	100 g

Die Ergebnisse der Empfindlichkeitsmessung, die beobachtet wurden, wenn die Art des Initiators verschiedenlich geändert wurde, sind in der folgenden Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

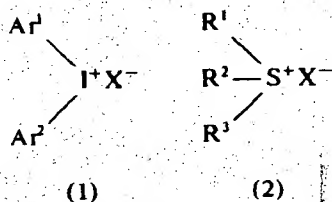
Beispiel Nr.	Art des Initiators	Empfindlichkeit (Nr. des klaren Schrittes des Step Guide)
15	Verbindungsbeispiel (1-1)	8
16	Verbindungsbeispiel (1-3)	10
17	Verbindungsbeispiel (1-5)	7
18	Verbindungsbeispiel (1-3)	9
6*)	PF ₆ -Salz von Diphenyljodonium	0
7*)	PF ₆ -Salz von Triphenylsulfonium	0

*) Vergleichsbeispiel.

Patentansprüche

1. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, die eine photopolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung mit mindestens zwei terminalen Ethylengruppen, einen Photopolymerisationsinitiator und ein organisches Polymerbindemittel umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß der Photopolymerisationsinitiator ein aromatisches Sulfonsäuresalz einer Onium-Verbindung ist.

2. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Photopolymerisationsinitiator aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen, die durch die folgende allgemeine Formel (1) oder (2) dargestellt wird, gewählt ist:



worin Ar¹ und Ar² gleich oder verschieden sein können und jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, wobei die Substituenten der Arylgruppe aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl-, Haloalkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Nitro-, Carbonyl-, Alkoxy-carbonyl-, Hydroxy- und Mercaptogruppen und Halogenatomen gewählt sind, bedeuten; R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sein können und jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeuten, unter der Bedingung, daß jeweils zwei von R¹, R² und R³, und Ar¹ und Ar² miteinander durch eine Einfachbindung oder einen Substituenten verbunden sein können; und X⁻ ein aromatisches Sulfonat anion bedeutet.

3. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Sulfonat anion aus der Gruppe, bestehend aus von kondensierten polynuklearen aromatischen Sulfonsäuren abgeleiteten Derivaten; Anthrachinonsulfonsäuren und Phenanthrachinonsulfonsäuren; Naphthochinonsulfonsäuren; und Sulfonatgruppen enthaltenden Farbstoffen gewählt ist.

4. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Sulfonsäure aus der Gruppe, bestehend aus Naphthalin-1-sulfonsäure, Naphthalin-2-sulfonsäure, Anthracen-1-sulfonsäure, 9-Nitroanthracen-1-sulfonsäure, 9,10-Dichloranthracen-2-sulfonsäure, 9,10-Dimethoxyanthracen-2-sulfonsäure, 9,10-Diethoxyanthracen-2-sulfonsäure, Anthracen-2-sulfonsäure, Phenanthren-2-sulfonsäure, 9-Bromphenanthren-3-sulfonsäure,

1-Methyl-7-isopropylphenanthren-3-sulfonsäure, Pyren-2-sulfonsäure, Benz[a]anthracen-4-sulfonsäure, Triphenylen-2-sulfonsäure, Chrysen-6-sulfonsäure, 5,6-Dichloranthracen-3-sulfonsäure, 6-Nitroacenaphthen-5-sulfonsäure, 2-tert.-Butylnaphthalin-7-sulfonsäure, 9,10-Dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-sulfonsäure, 1-Brom-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-sulfonsäure, 2-Chlor-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-sulfonsäure, 9,10-Dioxo-9,10-dihydrophenanthren-3-sulfonsäure, 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure, 1,2-Naphthochinondiazido-4-sulfonsäure, 1,2-Naphthochinondiazido-5-sulfonsäure, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure, Phenol Rot, Methyl Orange, Alizarin S, Indigocarmin, Patent Blau, Chlorphenol Rot und Chrysophenin, gewählt ist.

5. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 und R^3 jeweils eine Arylgruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein substituiertes Derivat davon bedeuten.

6. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten für die Arylgruppe aus Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer Nitrogruppe, einer Carbonylgruppe, einer Hydroxylgruppe und einem Halogenatom gewählt sind und die Substituenten für die Alkylgruppe aus Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer Carbonylgruppe und Alkoxy-carbonylgruppen gewählt sind.

7. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar^1 und Ar^2 jeweils eine substituierte Arylgruppe, die mit Substituenten aus der Gruppe, bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer Nitrogruppe und einem Chloratom substituiert sind, bedeuten.

8. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Polymerisationsinitiators im Bereich von 0,01 bis 50 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen der photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung liegt.

9. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Polymerisationsinitiators im Bereich von 0,1 bis 20 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen der photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung liegt.

10. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung eine Verbindung mit mindestens zwei terminalen Ethylengruppen und einem Siedepunkt unter Atmosphärendruck von nicht weniger als 100°C ist.

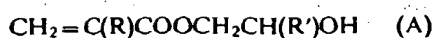
11. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung ein Ester einer ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen viele Hydroxylgruppen tragenden Alkohol oder ein Amid einer ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen polyvalenten Amin ist.

12. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Estermonomer einer ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen viele Hydroxylgruppen tragenden Alkohol aus der Gruppe, bestehend aus Acrylaten, Methacrylaten, Itaconaten, Cortonaten, Isocrotonaten, Maleaten und Mischungen daraus, gewählt ist.

13. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Estermonomer aus der Gruppe, bestehend aus

Ethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiolldiacrylat, Tetramethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolpropantri(acryloyloxypropyl)ether, Trimethylethantriacyrylat, Hexandioltriacyrylat, 1,4-Cyclohexandiolldiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrylat, Pentaerythrittriacyrylat, Pentaerythrittetraacyrylat, Dipentaerythritdiacyrylat, Dipentaerythrithexaacyrylat, Sorbittriacyrylat, Sorbittetraacyrylat, Sorbitpentaacyrylat, Sorbithexaacyrylat, Tri(acryloyloxyethyl)isocyanurat, Polyesteracrylatoligomere, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylethantrimethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiolldimethacrylat, Hexandiolldimethacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Dipentaerythritdiethacrylat, Dipentaerythrithexamethacrylat, Sorbittrimethacrylat, Sorbittetramethacrylat, Bis[p-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]dimethylmethan, Bis[p-(acryloxyethoxy)phenyl]dimethylmethan, Ethylenglykoldiitaconat, Propylenglykoldiitaconat, 1,3-Butandiolldiitaconat, 1,4-Butandiolldiitaconat, Tetramethylenglykoldiitaconat, Pentaerythritdiitaconat, Sorbittetraitaconat, Ethylenglykoldicrotonat, Tetramethylenglykoldicrotonat, Pentaerythritdicrotonat, Sorbittetraicrotonat, Ethylenglykoldiisocrotonat, Pentaerythritdiisocrotonat, Sorbittetraisocrotonat, Ethylenglykoldimaleat, Triethylenglykoldimaleat, Pentaerythritdimaleat, Sorbittetramaleat und Mischungen daraus, gewählt ist.

14. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Amidmonomer aus der Gruppe, bestehend aus Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbismethacrylamid, Diethylentriamintrisacrylamid, Xylylenbisacrylamid, Xylylenbismethacrylamid; Vinylurethanverbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Vinylgruppen in einem Molekül, erhalten durch Addition von Vinylmonomeren mit einer Hydroxylgruppe, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (A), an Polyisocyanatverbindungen, die mindestens zwei Isocyanatgruppen in einem Molekül tragen:



worin R und R' jeweils H oder CH₃ bedeuten; Urethanacrylaten, Polyesteracrylaten und polyfunktionellen Acrylaten, gewählt ist.

15. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, beträgt.

16. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung 10 bis 40%, bezogen auf das Gesamtgewicht der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, beträgt.

17. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die außerdem eine Wasserstoffdonorverbindung in einer Menge von 1 bis 30%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, umfaßt.

18. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymerbindemittel aus der Gruppe, bestehend aus linearen organischen Polymeren, die in Wasser oder einer leicht alkalischen wäßrigen Lösung löslich sind oder mit diesen Flüssigkeiten aufquellen, gewählt ist, und dessen Mengen 30 bis 85% beträgt.

19. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem einen Wärmepolymerisationsinhibitor in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, umfaßt.

20. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmepolymerisationsinhibitor aus der Gruppe, bestehend aus Hydrochinon, p-Methoxyphenol, Di-tert.-butyl-p-cresol, Pyrogallol, tert.-Butylcatechol, Benzochinon, 4,4'-Thiobis(3-methyl-6-tert.-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 2-Mercaptobenzimidazol und dem Cer(III)salz von N-Nitrosophenylhydroxylamin, gewählt ist.